

**[JP2002110176A]**

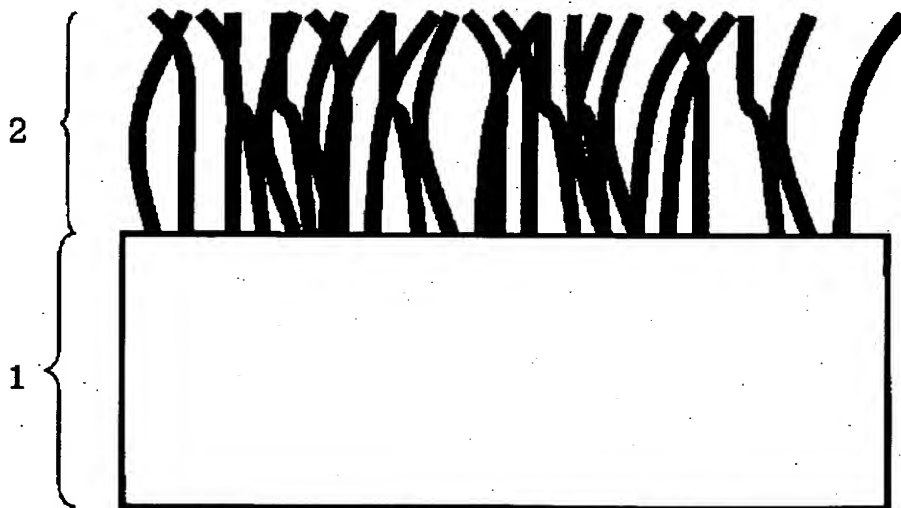
**Title:**

**CARBON NANOFIBER COMPOSITE AND ITS  
MANUFACTURING METHOD**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a carbon nanofiber composite in which carbon nanofibers are grown in high density on a surface of a substrate.

**SOLUTION:** A substrate 1 that is a solid solution phase consisting of a transition metal oxide and a nonreducible metal oxide is heated up in a methane gas and then the transition metal oxide is reduced and the transition metal is formed on the surface of the substrate and then the carbon nanofibers 2 are precipitated from this transition metal.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110176

(P2002-110176A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	4/88
B 8 2 B	1/00	B 8 2 B	1/00
	3/00		3/00
D 0 1 F	9/127	D 0 1 F	9/127

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-301004 (P2000-301004)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(出願人による申告) 国などの委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「シナジーセラミックスの研究開発 (発電用超高温ガスタービン研究開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 末永 誠一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 丸山 美保

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

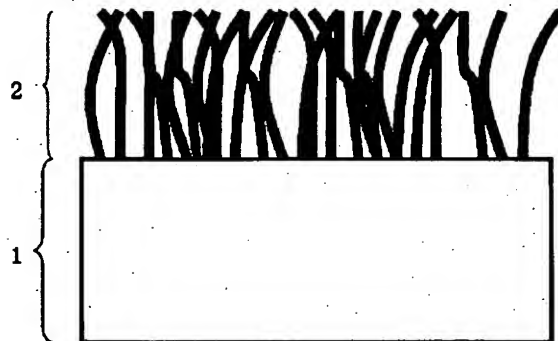
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノファイバー複合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板表面に高密度にカーボンナノファイバーを成長させたカーボンナノファイバーの提供

【解決手段】 遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相からなる基体1をメタンガス中で加熱することで、前記遷移金属の酸化物を還元し、前記基体表面に遷移金属を形成すると共に、この遷移金属からカーボンナノファイバー2を析出させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体と、

この基体上に析出された前記遷移金属から成長させたカーボンナノファイバーとからなることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体。

【請求項2】遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を還元性雰囲気下で加熱して前記基体表面に前記遷移金属を析出し、前記基体を炭素構成元素とするガス中で加熱して析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体の製造方法。

【請求項3】遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を炭素を構成元素とするガス中で加熱して前記基体表面に前記遷移金属を形成すると共に、この析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体の製造方法。

【請求項4】前記難還元性金属酸化物は、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgおよびAgから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物であり、前記遷移金属に対して0.1～50atm%であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノファイバー複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノファイバー複合体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノファイバーは、カーボンナノチューブあるいはグラファイトナノファイバー等とも呼ばれ、数十nm以下の直径を有するカーボンの繊維で、電池の電極材料、ディスプレイ用のエミッタ材料などとしての応用が期待されている。

【0003】この材料は、一般に遷移金属からなる触媒粒子に、メタンガスなどの炭素含有ガスを接触させ、炭素含有ガスを気相から分解することで合成しており、このようにして得られるカーボンナノファイバーは、各繊維の成長する方向がランダムなために、カーボンナノファイバーを高密度化した集合体として使用することが困難であった。

【0004】一方、例えば、燃料電池は二酸化炭素のエミッションが少なく、環境負荷の少ない発電技術として近年大きく注目されている。

【0005】この燃料電池のカソードでは、外部から供給される酸素と電解質から供給される水素イオンとを触媒に接触させて水を生成する反応により正孔を生成し、この正孔をリード端子に供給する（リード端子から触媒に電子を供給する）。そのため、触媒に電子を供給するために、通常触媒を担持したカーボン粒子をバインダーなどを用いて成形した成形体を電極材料を使用してい

る。

【0006】しかしながら、カーボン粒子をバインダーなどを用いて成形した電極では、カーボン粒子間において電子の損失が生じる。

【0007】カーボン粒子の粒径に対して、繊維長を長くできるカーボンナノファイバーを使用することで、電子の損失を低減させることが考えられるが、従来のカーボンナノファイバーは、Niなどの個々の遷移金属微粒子から一本のカーボンナノファイバーを成長させているため、基板表面に均一な粒径の遷移金属を、均一かつ高密度に分散させて担持させなければならない。その結果、精密な作業を必要とするため、その生産性が極めて低くなるという問題が生じる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のカーボンナノファイバーは、Niなどの遷移金属からなる微粒子から成長させているため、高密度化することが困難であった。

【0009】本発明は、このような問題に鑑みて為されたものであり、基体表面に複数のカーボンナノファイバーを直接成長させたカーボンナノファイバー複合体、およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノファイバー複合体は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体と、この基体上に析出された前記遷移金属から成長させられたカーボンナノファイバーとからなることを特徴とするカーボンナノファイバー複合体。

【0011】前記難還元性金属酸化物は、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgおよびAgから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物であり、前記遷移金属に対して0.1～50atm%ですることが好ましい。

【0012】本発明のカーボンナノファイバー複合体の製造方法は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を還元性雰囲気下で加熱して前記基体表面に遷移金属を析出し、前記基体を炭素構成元素とするガス中で加熱して析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを有することを特徴とする。

【0013】また、本発明のカーボンナノファイバー複合体の製造方法は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を炭素を構成元素とするガス中で加熱して前記基体表面に遷移金属を形成すると共に、この析出した遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とする。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の説明を図面を用いて行う。

【0015】図1は、本発明に係るカーボンナノファイ

バー複合体の概念図である。

【0016】基体1は、遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物との固溶体で形成されており、この基体1表面の遷移金属元素が存在する領域からカーボンナノファイバー2が成長しており、このカーボンナノファイバーは複数本が基体1の全面に形成されている。

【0017】基体1は、遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物との固溶体相を含有するものであれば特に制限されず、例えば、図1に示すように、固溶体相で形成された基板をそのまま基体として使用しても良いし、金属あるいは炭素などの導電性材料やセラミックスなどの絶縁性材料からなる基板表面に前記固溶体相が形成された基体を使用しても良い。

【0018】遷移金属の酸化物は、例えばFe、CoあるいはNiなどの酸化物を使用すればよく、これらの酸化物を還元し、固溶体相中に遷移金属を形成する。この遷移金属を触媒としてカーボンナノファイバーが成長する。

【0019】また、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgあるいはAgなどの金属あるいはこれらの合金成分の酸化物を固溶体中に含有させることができる。このような金属を固溶体中に含有させると、遷移金属とこれらの金属とが合金し、この合金からカーボンナノファイバーが成長する。その結果触媒としての機能が高まり、均質なカーボンナノファイバーを効率よく成長させることが可能になる。

【0020】例えば、遷移金属の酸化物、難還元性金属酸化物および合金成分の酸化物からなる三元系の固溶体相を用い、この三元系の固溶体相を還元し、遷移金属と合金成分からなる合金を析出させ、この合金からカーボンナノファイバーを成長させることができる。

【0021】したがって、これらの合金成分を使用する際には、難還元性金属酸化物は合金成分の酸化物よりも還元性の低い材料を使用することが望まれる。なお、Cu、Zn、Sn、Cd、Pb、HgあるいはAgなどの元素を混合する比率は、遷移金属に対して0.1～50atm%とすることが好ましい。

【0022】難還元性金属酸化物とは、少なくとも遷移金属の酸化物よりも還元性の低い金属の酸化物を指し、特に15℃～700℃の水素もしくはプラズマ条件下で金属へ還元されない金属酸化物を使用することが好ましい。15℃～700℃の水素もしくはプラズマ条件下で金属へ還元される金属酸化物を使用すると、遷移金属の還元時に難還元性金属酸化物まで還元されてしまい、遷移金属と難還元性金属との合金が析出してしまふ恐れがあり、その結果遷移金属の触媒としての機能を低下させてしまう。

【0023】このような難還元性金属としては、例えばAl、Mg、Si、Zr、Ti、Hf、CaあるいはCeなどを挙げることができる。

【0024】また、難還元性金属酸化物は、遷移金属の酸化物との間で全固溶する材料を選択することが好ましく、このような材料を選択することで遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物との比率を任意の値に設定できる。全固溶する遷移金属の酸化物と、難還元性金属酸化物との組合わせとしては、例えば、NiO-MgO、FeO-MgOあるいはCoO-MgOの組合わせが挙げられる。また、全固溶する組合わせに限られず、Zr、NiおよびOの三元系、Ti、NiおよびOの三元系、あるいはCe、NiおよびOの三元系など、所定範囲の比率でのみ固溶しあう材料を組合わせたものでもよい。

【0025】また、難還元性金属酸化物と遷移金属の酸化物とからなる固溶相中における、遷移金属の酸化物の比率は30～70wt%の材料とすることが望ましい。

【0026】遷移金属の酸化物の比率が30wt%に満たないと、遷移金属の酸化物を還元することが困難になる。その結果、カーボンナノファイバーを成長させるための触媒（遷移金属）が生成されなくなる恐れがある。また、70wt%を超えると、固溶相を還元した時に、析出される遷移金属の粒径を制御することが困難になる。すなわち、触媒として析出される遷移金属の粒径が大きくなり、その結果、触媒表面に成長するカーボンナノファイバーの直径が大きくなってしまふ恐れがある。

【0027】本発明に係るカーボンナノチューブは、グラファイト構造の炭素材料であり、直径1μm以下の繊維形状をしたものであり、例えばグラファイトのc面を繊維長方向に積層した形状や、グラファイトのc面を側壁とするチューブ形状をしたものがある。

【0028】次に、本発明のカーボンナノファイバーの製造方法を説明する。

【0029】まず、前述した基体の製造方法について説明する。

【0030】難還元性金属酸化物粉末および、遷移金属の酸化物粉末とを準備し、所望の比率で混合した後、1000℃以上の高温に加熱し両粉末を加熱反応させることで固溶体を作製することができる。

【0031】この原料に用いる粉末は、平均粒径1～100μm程度の微粉末を使用することが望ましい。粒径が1μmよりも小さいと作業性が悪くなり、粒径が100μmよりも大きいと、均一な固溶体を得られず、遷移金属の酸化物の濃度の高い領域のみが選択的に還元されてしまい、所望のカーボンナノファイバーが得られなくなる恐れがある。

【0032】この固溶体をそのまま基体として使用しても良いし、ガラス基板など、所望の基板表面に、この固溶体を原料として、スパッタ法やPVD法などにより固溶体からなる層を成膜しても良い。さらに、ゾルゲル法などの湿式合成法により基体表面に固溶体からなる薄膜層を形成することができる。

【0033】固溶体からなる層の膜厚は、0.01μm

以上、 $10\mu\text{m}$ とすることが好ましい。膜厚が $0.01\mu\text{m}$ よりも小さいと、触媒として機能するに十分な粒位の遷移金属粒子が析出されない恐れがあり、膜厚が $10\mu\text{m}$ よりも大きいと、基板との密着性が低下したり、固溶体からなる層の形成が困難になる。

【0034】また、固溶体からなる層の膜厚を薄くすることで、基板との電気的な接続性を制御することができる。例えば、導電性基板表面に、この導電性基板と電気的に接続されるカーボンナノファイバーを接続する場合、固溶体からなる層の膜厚を $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下とすることで、カーボンナノファイバーと導電性基板とを電気的に接続することができる。すなわち、後述するように、固溶体からなる層の一部を構成する遷移金属が還元され、この導電性を持つ遷移金属を介してカーボンナノファイバーと導電性基板が接続されるために、カーボンナノファイバーと導電性基板との間に電気的な接続を持たせることができる。

【0035】また、固溶体として、導電体あるいは半導体を使用すれば、固溶体の厚さにかかわらず、カーボンナノファイバーと基板との間に導電性を付与できる。

【0036】当然、カーボンナノファイバーを表面に有する絶縁性基板を作製したい場合には、絶縁性の固溶体を使用し、固溶体からなる層の膜厚を $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下とし、使用する基板を絶縁性材料で形成すればよい。

【0037】次に、この基体表面にカーボンナノファイバーを成長させる方法についてより詳細に説明する。

【0038】例えば、前述した固溶体層を有する基板（すなわち、遷移金属の酸化物と難還元性金属酸化物の固溶相を含有する基体）を還元雰囲気下で加熱し、固溶相中の遷移金属の酸化物成分を還元し、遷移金属を析出させる。

【0039】さらに、固溶体層を有する基板をカーボンナノファイバーの原料ガスである炭化水素ガス雰囲気中で加熱し、この析出した遷移金属を触媒として炭化水素ガスを分解し、この析出した遷移金属上に繊維状の炭素を析出させることができる。すなわち、遷移金属表面にカーボンナノファイバーを成長させることができる。

【0040】遷移金属の酸化物成分を還元するための還元ガスとして、炭化水素ガスを使用し、遷移金属の析出と、この遷移金属表面への炭素の析出を同時に行うことができる。

【0041】遷移金属の析出を別の還元ガスで行い、還元を完了した後に炭素の析出を行うと、析出した遷移金属の粒径が大きくなり、その結果遷移金属表面に成長するカーボンナノファイバーの直径が大きくなってしまふ恐れがある。

【0042】したがって、固溶相を有する基体を炭化水素中で加熱することで、遷移金属を還元すると同時にカーボンナノファイバーを成長させることが好ましい。

【0043】このようにして得られるカーボンナノファイバー複合体は、基体の一部を構成する遷移金属から直接カーボンナノファイバーを成長させているため、例えば、別途作製されたカーボンナノファイバーを基板に付着させた場合に比べ、基体に対するカーボンナノファイバーの接合力は大きなものとなる。

【0044】また、カーボンナノファイバーが密集しながら同時に成長するため、各カーボンナノファイバー同士は基体面に対して垂直方向に配向する。

【0045】カーボンナノファイバーの成長に使用される原料ガスとしては、メタンガスに限られず、エチレンガス、アセチレンガスなどの炭化水素ガスを使用することもできる。また、原料ガスとしては、炭化水素ガスでなくとも遷移金属の酸化物成分を還元可能で、遷移金属と接触して分解され炭素を析出する炭素含有のガスであれば使用でき、例えば一酸化炭素あるいは二酸化炭素などの炭酸ガスと水素ガスとの混合ガスを用い、この混合ガス中で前記基体を加熱し、遷移金属の析出と、この遷移金属表面への炭素の析出を行い、カーボンナノファイバーを成長させることもできる。また、本発明に係る基体を減圧された容器中に配置し、この減圧された容器中に原料ガスを導入しても良い。

【0046】また、原料ガスとして炭化水素ガスを使用する場合においても、水素や、Ar、Heなどの不活性ガスとの混合ガスとして用いることもできる。特にエチレンガスなど、炭素成分が多く含まれ熱的に不安定な炭化水素ガスを使用する際には、このような混合ガスとして使用することが望ましい。すなわち、不安定な炭化水素ガスは炭素の析出速度が速いために、遷移金属表面に成長するカーボンナノファイバーの太さ、長さなどにばらつきが生じやすく、時にはファイバー状に炭素が成長しない場合もある。

【0047】例えば、本発明に係る基体を $350^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の反応容器内に配置し、原料ガス分圧を $10\sim 100\%$ で導入し、 $10\text{分}\sim 10\text{時間}$ 程度反応させることでカーボンナノファイバーを基体上に成長させることが可能になる。

【0048】加熱温度が $350^{\circ}\text{C}$ よりも低い、原料ガス分圧が $10\%$ よりも少ない、あるいは反応時間が $1.0\text{分}$ より短いと遷移金属が析出されなかったり、遷移金属表面に炭素が析出されず、基体表面にカーボンナノファイバーが成長しない恐れがある。また、反応温度が $800^{\circ}\text{C}$ よりも高いと析出される炭素の直径が大きくなってしまふ恐れがある。

【0049】以上詳述したように、本発明によれば、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物との固溶体相を含有する基体を還元雰囲気下に配置することで、還元された遷移金属からなる、無数の微小領域を形成することが可能になるため、この基体表面にカーボンナノファイバーを高密度に成長させることが可能になる。

## 【0050】

## 【実施例】実施例1

## カーボンナノファイバーの作製

NiOとMgOがモル比で2:1の固溶体ターゲットを用いて多孔質カーボンからなる基板表面にNiO-MgO固溶体層を0.1 $\mu$ m成膜し、固溶体相を有する基体を作製した。

【0051】ついで、得られた基体を電気加熱炉内に収納し、大気圧メタンガスを100cc/minの流量で導入し、800℃で1時間熱処理を施した。

【0052】熱処理後、基体を電気加熱炉より取り出し、表面を観察したところ、平均サイズで、直径約30nmで長さが約1.5 $\mu$ mの無数のカーボンナノファイバーが基体表面に対して垂直方向に析出しており、基体表面にカーボンナノファイバーを成長させたカーボンナノファイバー複合体が得られていることが確認された。

## 【0053】燃料電池への応用

得られたカーボンナノファイバー複合体のカーボンナノファイバー表面に塩化Pt酸水溶液中に塗布し、さらに塩化Pt酸水溶液に炭酸水素ナトリウムを滴下し両者を反応させることでPtを沈殿させた後、乾燥させることでカーボンナノファイバー表面に燃料電池用触媒としてのPt微粒子を10wt%担持させたカソードを作製した。

【0054】アノードとしては、カーボン粒子表面にPt-Ru微粒子を担持させた触媒バインダーと共にカーボンクロス表面に塗布・固化した、通常使用される電極\*

\*を準備した。

【0055】この2枚の電極間に箔状の電解質膜（デュポン社製：製品名ナフィオン）を挟み、燃料電池セルを作製した。

【0056】この燃料電池セルのアノードに2mol%のメタノール水溶液燃料を送り、カソードに空気を送り、発電実験を行ったところ、100mW/cm<sup>2</sup>の発電を確認できた。

## 【0057】比較例1

10 Pt-Ru微粒子の代わりにPt微粒子を用いたことを除き実施例1で用いたアノードと同様にして得られたカソードを使用したことを除き実施例1と同様にして燃料電池セルを作製した。

【0058】この燃料電池の発電試験を実施例1と同様にして行ったところ、20mW/cm<sup>2</sup>の発電が確認できた。

## 【0059】実施例2～6

表1に示す組成の固溶体ターゲットを使用したことを除き、実施例1と同様にして固溶体相を有する基体を作製した。

【0060】さらに、この基体に対して表1に示す熱処理を施して基体表面にカーボンナノチューブを成長させた。

【0061】なお、表1には実施例1の条件も併記する。

## 【表1】

	固溶体組成（モル比）		固溶相 膜厚 ( $\mu$ m)	熱処理条件		
	遷移金属の 酸化物	難還元性金属 酸化物		原料ガス (cc/min)	温度 (℃)	時間 (h)
実施例1	NiO:2	MgO:1	0.1	メタン	800	1
実施例2	FeO:1	MgO:1	〃	〃	800	〃
実施例3	CoO:1	MgO:1	〃	〃	800	〃
実施例4	NiO:1 CuO:0.5	MgO:2	〃	〃	850	〃
実施例5	NiO:5	ZrO <sub>2</sub> :95	〃	〃	900	〃
実施例6	NiO:97	TiO <sub>2</sub> :3	〃	〃	900	〃

このようにして得られたカーボンナノファイバー複合体を観察したところ、実施例1と同様に直径約30nmで長さが約1.5 $\mu$ mの無数のカーボンナノファイバーが成長していることを確認できた。

【0062】さらに、これらのカーボンナノファイバー複合体を用いて、実施例1と同様にして燃料電池を作製し発電出力を測定したところ、実施例2乃至6において、それぞれ60mW/cm<sup>2</sup>、65mW/cm<sup>2</sup>、85mW/cm<sup>2</sup>、80mW/cm<sup>2</sup>、75mW/cm<sup>2</sup>であった。

【0063】このように、本発明のカーボンナノファイバー複合体を例えば燃料電池に使用すると、燃料電池を高出力化することが可能になる。

【0064】なお、本実施例においては、多孔質支持基板表面に固溶体相を形成してカーボンナノファイバーを成長させたが、金属製の基板表面に固溶体相を形成しても良い。

【0065】通常、燃料電池には酸性の電解液が使用されるため、金属製の基板を使用すると基板が腐食してしまう。しかしながら、本発明のカーボンナノファイバー複合体では一般に化学的に安定なセラミックからなる固溶体に被覆されているために酸性雰囲気中で使用した際の金属製基板の腐食を低減させることが可能である。

## 【0066】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば基板表面に高密度にカーボンナノファイバーを成長させたカー

ボンナノファイバー複合体を得ることが可能である。

\* 【符号の説明】

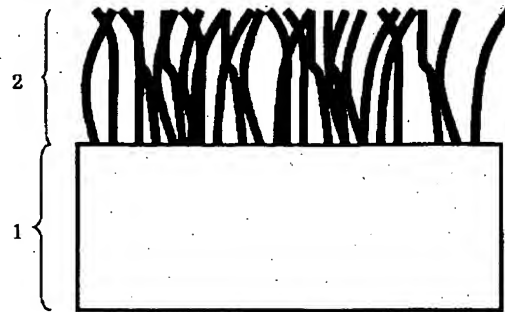
【図面の簡単な説明】

1…基体

【図1】 本発明のカーボンナノファイバーの断面図である。

2…カーボンナノファイバー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 五戸 康広

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 4L037 CS03 FA02 FA12 PA04 PA06

PA12

5H018 AS02 AS03 BB01 DD05 EE05